

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-029600

(43)Date of publication of application : 31.01.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 05-171582

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1993

(72)Inventor : SUZUKI RYUTA

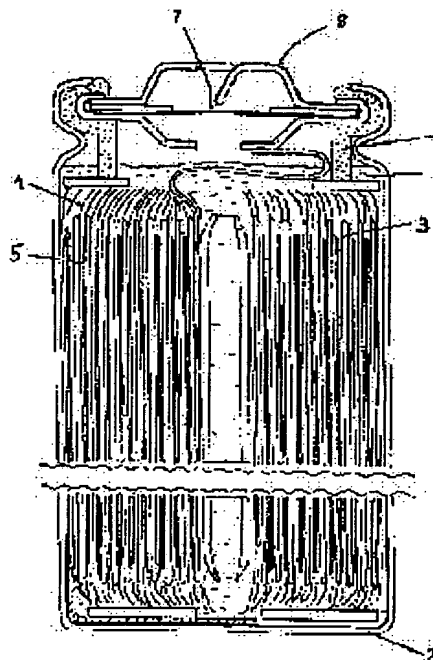
(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To lengthen cycle life by setting a molar ratio of a positive active material to a negative active material in a specified range, and by containing a transition metal oxide in the negative active material in a nonaqueous secondary battery containing the positive active material, the negative active material, and a lithium salt.

CONSTITUTION: CoVO_{3.7} and others as a negative active material, graphite or acetylene black as a conductor, ethyleneacrylate or copolymer of ethylene and maleic anhydride as a binder are kneaded with toluene, and the kneaded material is applied to both sides of a copper foil current collector, dried, then cut to prepare a negative sheet. A positive sheet is prepared by using LiCoO₂ as a positive active material. Thickness of each sheet is controlled so that the ratio of the positive active material to the negative active material becomes 1.6-5.0. Microporous polypropylene is used as a separator 4, and it is wound with the negative and positive sheets in a specified shape, then they are put

into a negative can 2. The negative sheet is connected to a negative electrode 3 and the positive electrode 5 is connected to a positive cap 8 which also acts as a safety vent 7. Lithium hexafluorophosphate is poured in the negative can 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(10)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許公開番号

特開平7-29600

(43)公開日 平成7年(1995)1月31日

| (51)Int Cl. | 版別 (1) | 片内原簿番 | 頁 1 | 特許庁長官印 |
|---------------|--------|-------|-----|--------|
| H 0 1 M 10/40 | 2 | | | |
| 4/32 | 2 | | | |
| 4/58 | | | | |

審査請求 大特許 特許料の支払 (1) (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-171799

(71)出願人 富士フイルム株式会社

(22)出願日 平成5年(1993)7月12日

神奈川県横浜市戸塚区210番地

(72)発明者 鈴木 健太
住居 神奈川県横浜市戸塚区210番地 富士フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水二次電池

要約

【目的】優れたサイクル特性を有する非水二次電池を提供する。

【構成】正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質に対する正極活物質のモル比が1.6以上5以下であり、該負極活物質が、遷移金属酸化物を含む事を特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質に対する正極活物質のモル比が1.6以上5以下であり、該負極活物質が、遷移金属酸化物を含む事を特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該負極活物質が、リチウムイオンを挿入することにより結晶の基本構造を変化させることのできる遷移金属酸化物であり、その変化後の結晶の基本構造が充放電により変化しない状態にあり、かつ、該負極活物質が Li_pMO_j （但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、pは0以上3.1以下であり、そしてjは1.6以上4.1以下である）で表わされる遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該負極活物質が、 Li_xMqVhO_j （但し、Mは遷移金属を表わし、xは0.17以上1.25以下であり、qは0以上0.7以下であり、そしてjは1.3以上4.1以下である）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 正極と負極の電極の合計の体積を該電池の体積で割った値が0.4以上0.7以下であり、かつ、該電池の正極と負極の対向面積を該電池の体積で割った値が15 cm^2/ml 以上50 cm^2/ml 以下であることを特徴とする請求項3に記載の非水二次電池。

【請求項5】 電極体直径と電池缶内径の差が30 μm 以上300 μm 以下であることを特徴とする請求項3に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電におけるサイクル寿命が改善された非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池はエネルギー密度の大きい非水二次電池であり、電子機器の小型化とともにその重要性はますます高まってきている。しかし、特開平2-56871号公報に記載されているような、従来のリチウム電池、特にリチウム金属、またはリチウム合金を負極活物質を負極活物質として用いる非水電解質二次電池は高エネルギー密度を有する二次電池をなり得る資質を持っているが、充放電の繰返しにより、リチウムのデンドライトなどによる性能劣化が起きサイクル寿命が低下するという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、優れたサイクル寿命を持つ非水二次電池を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の課題は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、

(1) 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質に対する正極活物質のモル比が1.6以上5以下であり、該負極活物質が、遷移金属酸化物を含む事を特徴とする非水二次電池。

(2) 該負極活物質が、リチウムイオンを挿入することにより結晶の基本構造を変化させた遷移金属酸化物であり、その変化後の結晶の基本構造が充放電により変化しない状態にあり、かつ、該負極活物質が、 Li_pMO_j （但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、pは0以上3.1以下であり、そしてjは1.6以上4.1以下である）で表わされる遷移金属酸化物からなる(1)に記載の非水二次電池。

(3) 該負極活物質が、 Li_xMqVhO_j （但し、Mは遷移金属を表わし、xは0.17以上1.25以下であり、qは0以上0.7以下であり、そしてjは1.3以上4.1以下である）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる(2)に記載の非水二次電池。

(4) 正極と負極の電極の合計の体積を該電池の体積で割った値が0.4以上0.7以下であり、かつ、該電池の正極と負極の対向面積を該電池の体積で割った値が15 cm^2/ml 以上50 cm^2/ml 以下であることを特徴とする(3)に記載の非水二次電池。

(5) 電極体直径と電池缶内径の差が30 μm 以上300 μm 以下であることを特徴とする(3)に記載の非水二次電池により達成するされた。

【0005】 本発明の非水二次電池は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成を有する。

【0006】 本発明でいう遷移金属とは、元素番号が21のScから元素番号30のZnと元素番号39のYから元素番号48のCdと元素番号57のLaから元素番号80のHgまでを含む。

【0007】 本発明で言うモル数とは、正極活物質の各成分のモル数の総和を負極活物質のモル数の総和で割った値である。ここで、負極活物質のモル数とはリチウムイオン挿入前のモル数とする。また、ここで、2種以上の原子種を含む活物質成分のモル数量の決定法は、その成分が遷移金属を含む場合はその遷移金属成分の原子モル数の総和とする。もし、活物質成分が遷移金属を含まない場合には、その中のカチオン成分の原子モル数の総和とし、カチオン成分とアニオン成分が決定できない場合は、その活物質成分のすべての原子モル数の総和とする。

【0008】 本発明で言う負極活物質に対する正極活物

質のモル比の範囲は、好ましくは1.6以上5以下、より好ましくは2.5以上4.5以下、さらに好ましくは3.25以上4.0以下である。

【0009】本発明における正極と負極の電極合計体積{(活物質、導電剤、結着剤、集電体などを含む体積、さらに詳しくは、正極シートの幅×長さ×厚さと負極シートの幅×長さ×厚さを合計したもの(厚さはノギスまたはマイクロメーターで測定))を該電池の体積で割った値は、好ましくは0.4以上0.7以下であり、より好ましくは0.45以上0.65以下であり、最も好ましくは0.5以上0.6以下であり、かつ、該電池の正極と負極の対向面積を該電池の体積で割った値が、好ましくは15 cm^2/ml 以上50 cm^2/ml 以下であり、より好ましくは20 cm^2/ml 以上40 cm^2/ml 以下であり、最も好ましくは25 cm^2/ml 以上30 cm^2/ml 以下である。本発明における電池の体積とは、電池の内容積ではなく、電池缶や電池内部の空隙を含む電池の全体積である。さらに具体的には、電池が、例えば素電池外径が13.8mm、素電池高さ(肩の高さ)が48.0mmの筒型(電池体積7.2ml)とした場合、電極長さは、正極が好ましくは180mm以上330mm以下、より好ましくは220mm以上290mm以下、最も好ましくは240mm以上270mm以下である。負極が、好ましくは200mm以上380mm以下、より好ましくは220mm以上300mm以下、最も好ましくは250mm以上280mm以下である。電極幅は正極が、好ましくは32mm以上45mm以下、より好ましくは35mm以上41mm以下、最も好ましくは37mm以上39mm以下であり、負極が、好ましくは35mm以上46mm以下、より好ましくは38mm以上44mm以下、最も好ましくは40mm以上42mm以下である。電極厚みは正極が、好ましくは150 μm 以上400 μm 以下、より好ましくは200 μm 以上300 μm 以下、最も好ましくは230 μm 以上270 μm 以下であり、負極が好ましくは60 μm 以上200 μm 以下、より好ましくは90 μm 以上180 μm 以下、最も好ましくは110 μm 以上130 μm 以下である。正極と負極の対向面積は、好ましくは100 cm^2 以上400 cm^2 以下であり、より好ましくは120 cm^2 以上300 cm^2 以下であり、最も好ましくは150 cm^2 以上250 cm^2 である。

【0010】本発明における電極体直径とは、正極、負極、セパレーターを捲回してできた略円柱体の断面の外接円の直径である。電極体は最外周の巻き止めテープ、外周付近のリードタブ等により断面円の直径が場所によって微妙に異なるが、電極体直径とは、これらのうち電極挿入時および電池較正後、最も応力がかかりやすい部分から外心までの距離である。また、外部分はセパレーターの端の一部がめくられて見掛けの外接円直径が増えているような、実質的に応力のかからない突出部分は含まない。また、該部分は電極体が比較的にフレキシブルに変

形して断面が略円になったり、略長円になったりする場合、略円となった場合の外接円の直径の実質的最大値を言う。さらに具体的には、該電池の電極体直径と電池缶内径との差が、好ましくは30 μm 以上300 μm 以下、より好ましくは100 μm 以上250 μm 以下、最も好ましくは150 μm 以上200 μm 以下である。

【0011】本発明で用いられるリチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物(以後は負極活物質前駆体という)は、二種以上の遷移金属化合物を所望の割合で混合して合成、あるいはリチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物を、リチウム化合物/総遷移金属化合物のモル比が3.1以下になるように混合して合成することが好ましい。但し、遷移金属とは、Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Nb及びMoを少なくとも一種含む該遷移金属である。さらに上記負極活物質前駆体は、リチウム化合物と遷移金属化合物を、リチウム化合物/総遷移金属化合物のモル比が0.2~3.1になるように混合して合成することが好ましい。ここで遷移金属とは、Ti、V、Mn、Co、Ni及びFeを少なくとも一種含む該遷移金属である。

【0012】本発明の負極活物質前駆体である遷移金属酸化物の少なくとも1種は、 LiMO_j (但し、Mは、少なくとも一種の遷移金属を表わし且つその遷移金属の少なくとも一種がTi、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Nb及びMoから選ばれるものであり、pは0~3.1の範囲にあり、そしてjは1.6~4.1の範囲にある)であることが好ましい。

【0013】上記負極活物質前駆体は、さらに、 $\text{Li}_p\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\cdots\text{M}_n\text{qO}_j$ (但し、 $\text{M}_1\text{M}_2\cdots\text{M}_n$ のそれぞれは、該遷移金属を表わし、その少なくとも一つはTi、V、Mn、Co、NiまたはFeを表わし、そして、pは0~3.1の範囲にあり、 $q_1+q_2+\cdots+q_n=1$ であり、nは1~10の範囲にあり、そしてjは1.6~4.1の範囲にある)であることが好ましい。さらに、上式において、pは0.2~3.1の範囲にあり、nは1~4の範囲にあり、そしてjは1.8~4.1の範囲にあることがさらに好ましい。特に、上式において、pは0.2~3.1の範囲にあり、nは1~3の範囲にあり、そしてjは1.8~4.1の範囲にあることが好ましい。

【0014】本発明の負極活物質前駆体は、原子価が5価から6価に安定に存在する遷移金属(例、V、Nb、Cr、Nb、Mo)を少なくとも1種以上含んでいることが高い放電容量を得る上で有利である。この観点から、本発明の負極活物質前駆体として、少なくともVを含んでいることが特に好ましい。上記Vを含む負極活物質としては、 $\text{Li}_p\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\cdots\text{M}_n\text{qVqO}_j$ (但し、Mは遷移金属であり、pは0~3.1の範囲にある、 $q_1+q_2+\cdots+q_n+q_v=1$ であり、nは1~9の範囲にあり、そしてjは1.3~4.1の

範囲にある)であることが好ましい。また上記Vを含む負極活物質は、 Li pMqMqVHkOj (但し、Mは遷移金属であり、pは0.2~3.1の範囲にあり、 $q1+q2$ は0~0.7の範囲にあり、そしてjは1.3~4.1の範囲にある)であることがさらに好ましい。そして上記Vを含む負極活物質前駆体は、 Li pCoqVHkOj 、 Li pNi qVHkOj (但し、pは0.3~2.2の範囲にあり、qは0.02~0.7の範囲にあり、そしてjは1.5~2.5の範囲にある)であることが最も好ましい。

【0015】本発明で特に好ましい負極活物質の例として、 Li pCoVO4 や Li pNiVO4 (ここでpは0.3~2.2の範囲にある)を挙げる事ができる。ここで、上記のp値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。本発明で示す一般式(例、 Li pM Oj)では、遷移金属Mの合計を1としている。

【0016】本発明の負極活物質は、遷移金属酸化物および/またはリチウム含有遷移金属酸化物の負極活物質前駆体にリチウムイオンを、次のように挿入することにより得ることができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法が好ましい。本発明では、負極活物質である遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入することが特に好ましい。なかでも、負極活物質前駆体としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いて、これに電気化学的にリチウムイオンを挿入することが最も好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的のリチウム含有遷移金属酸化物(本発明で言う負極活物質前駆体のこと)、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系(例えば開放系(電解)または密閉系(電池))を放電することにより得ることができる。さらに、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、正極活物質と異なる組成式を持つ負極活物質前駆体、及びリチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系(例えば開放系(電解)または密閉系(電池))を充電することにより得る方法が好ましい。

【0017】リチウムイオンの挿入量は、特に限定されないが、負極活物質前駆体1g当り27~1340mAh (1~50mmol相当)が好ましい。特に、40~1070mAh (1.5~40mmol相当)が好ましい。そして、54~938mAh (2~35mmol相当)が最も好ましい。充放電サイクルのカットオフ電圧は、使用する正極活物質や負極活物質の種類や組み合わせによって変わるので一義的には決められないが、放電電圧を高くでき、サイクル性を実質的に維持できる電圧が好ましい。

【0018】このようにして得られる負極活物質は、この前駆体の結晶の基本構造が変化したものであり、この

変化は、好ましくはCuK α 線によるX線回折パターンの回折角(2 θ)5~70度の範囲内でのX線回折極大ピークの強度の、1/5以下に変化することによって確認される変化である。特に1/10以下が好ましく、さらに1/20以下が最も好ましい。ここでいう強度0とは、実質的に負極活物質の前駆体がすべて充放電可能な負極活物質に変化したことを意味しており、具体的には、X線回折図形のノイズ(ベースライン)レベルのことである。さらに、上記メインピーク以外のピークの少なくとも一つの消滅、あるいは新しいピークの発現があることが好ましい。

【0019】このようにして得られる負極活物質は、一般に、リチウム含有遷移金属酸化物であって、且つその結晶が、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角

(2 θ)5~70度の範囲内でのX線回折ピークの強度が、全て20~1000cpsの範囲にあることにより特徴づけられる基本構造を有するものである。ピーク強度は、20~800cpsが好ましく、さらに20~500cpsが最も好ましく、そして20~400cpsが最も好ましい。上記のX線回折の測定条件として、40kV、120mA、スキャンスピード=32°/minである。また、標準化合物として、 LiCoO2 のメインピーク、2 θ =18.9°(4.691オングストローム)のシグナル強度は7990cpsであった。(LiCoO2の合成法: Li2CO3 と CoCO3 をLi/Co=1(モル比)になるように乳鉢にて混合し、磁性るつばに移し、130℃1時間放置後、900℃6時間空気中にて焼成する。2℃/分にて冷却後、乳鉢にて平均粒子サイズはメジアン径で約7.5 μm になるまで粉碎する。)該負極活物質の結晶形は、層状構造、スピネル構造やルチル構造ではなく、他の結晶構造を持つものあるいは結晶構造を持たないものである。

【0020】更に、本発明で言う「負極活物質が充放電中に実質的にX線回折パターンが変化しない」とは、リチウムイオンの吸蔵放出により結晶あるいは非晶質が膨張収縮し、その結果、その結合距離や粒子の形態は変化するが、基本的な結晶あるいは非晶質構造は変化しないことを意味している。具体的には、充放電中、X線回折法のピーク値から求められる格子(面)間隔の変動範囲として-0.5~0.5オングストロームが好ましく、さらに、-0.1~0.1オングストロームが好ましい。また、ピーク強度比や半幅幅は変動があっても良い。

【0021】上記のように、本発明のリチウムイオンを挿入された負極活物質のX線回折パターンは充放電を繰り返しても実質的には変化しない。例えば、負極活物質前駆体である LiCoVO4 は VB(Li+Co)O4 で表現される構造であるが、この酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入すると結晶構造が変化し、2オングストロームあたりにブロードなピークを与える未知

の結晶構造あるいは非晶質構造に変わる。この一旦変化した結晶構造あるいは非晶質構造は充放電を繰り返しても実質的に変化しない。このことは、前記の特開昭58-220362のように、「スピネル構造にリチウムイオンを挿入し過ぎると、スピネル構造が破壊され、未知の化合物に変化すると、二次電池の活物質として好ましくない。」という従来知見とは全く逆である。そして、この新しい構造の化合物は低い酸化還元電位を持っているので、負極活物質となり得ることを発見した。

【0022】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる遷移金属酸化物でも良いが、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウムを含有するTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo及び/又はWを含む酸化物をあげることができる。正極活物質と負極活物質とは異なる組成式をもつことが好ましい。

【0023】本発明の正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物とを、リチウム化合物/総遷移金属化合物のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成されることが好ましい(但し、遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも一種)。さらに、遷移金属としては、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0024】本発明の正極活物質である上記リチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_yMO_z (ここでMはCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種を含む遷移金属、yは0.3~1.2の範囲にあり、そしてzは1.4~3の範囲にある)であることが好ましい。

【0025】本発明の好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobVbO}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobFebO}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{O}_4$ 、そして $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ と MnO_2 との混合物、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物、及び $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物(但し、yは0.5~1.2の範囲にあり、aは0.1~0.9の範囲にあり、bは0.8~0.98の範囲にあり、cは1.6~1.96の範囲にあり、そしてzは2.01~5の範囲にある)を挙げる事ができる。

【0026】本発明の更に好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobVbO}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobFebO}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{O}_4$

O_4 、 $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{O}_4$ (但し、yは0.7~1.04の範囲にあり、aは0.1~0.9の範囲にあり、bは0.8~0.98の範囲にあり、cは1.6~1.96の範囲にあり、そしてzは2.01~2.3の範囲にある)を挙げる事ができる。

【0027】本発明の最も好ましい上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{CobVbO}_2$ (但し、yは0.7~1.1の範囲にあり、aは0.1~0.9の範囲にあり、bは0.9~0.98の範囲にあり、そしてzは2.01~2.3の範囲にある)を挙げる事ができる。さらに、yは0.7~1.04の範囲にあり、aは0.1~0.9の範囲にあり、bは0.9~0.98の範囲にあり、そしてzは2.02~2.3の範囲にあることが好ましい。ここで、上記のy値は、充放電開始前の値であり、充放電により増成する。本発明で用いられる正極活物質の酸化物は結晶性でも非晶質でも良いが、結晶性化合物のほうが好ましい。

【0028】本発明において上記「正極活物質と負極活物質の組成式が異なる」とは、

1. 金属元素の組み合わせが異なる、また
2. 正極活物質 $\text{Li}_y\text{CobVbO}_2$ と負極活物質 $\text{Li}_x\text{CoqVlqO}_j$ の例では、yとx、bとqおよびzとjの値が同時に等しくないことを意味している。特に、bとq、zとjが同時に等しくないことを意味している。本発明で用いられる正極活物質と負極活物質はそれぞれの標準酸化還元電位が異なる化合物を組み合わせることが好ましい。

【0029】本発明の正極活物質は、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入方法、遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法やリチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成することにより合成することができる。

【0030】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。本発明で使用する正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成により合成することが特に好ましい。

【0031】また、本発明の負極活物質前駆体も、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部、もしくは全部が固相反応を起こす温度であればよく、例えば250~2000℃が好ましく、特に350~1500℃が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しな

いが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス（例えば、約10%以下）あるいは不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス）中が好ましい。また、例えばリチウム化合物、バナジウム化合物やコバルト化合物を混合して焼成するとき、 LiVO_3 や Li_3VO_4 が生成してしまうことがある。この様に、合成過程で負極活物質前駆体としての活性が低い化合物を含むことがある。この様な化合物は含んだままでも良いが、所望により除去してもよい。

【0032】本発明の負極活物質前駆体や正極活物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することが好ましい。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、1価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩が用いられる。

【0033】本発明で使用する事ができる好ましいリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、燐酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化蔞酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムを挙げることができる。

【0034】本発明で使用する事ができる好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、チタン酸リチウム、アセチルアセトナトチタン、四塩化チタン、四沃化チタン、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2\sim 2.5$, $d=2.5$ の化合物は五酸化バナジウム)、 VO_d のリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸アンモニウム、オキシ蔞酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、クロム酸リチウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸コバルト、クロムアセチルアセトナート、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、亜硫酸マンガン、蔞酸マンガン、ほう酸マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、乳酸マンガン、酒石酸マンガン、ステアリン酸マンガン、弗化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、沃化マンガン、マンガナセチルアセトナート、酸化鉄（2、3価）、四三酸化鉄、水酸化鉄（2、3価）、塩化鉄（2、3価）、臭化鉄（2、3価）、沃化鉄（2、3価）、硫酸鉄（2、3価）、硫酸鉄アンモニウム（2、

3価）、硝酸鉄（2、3価）燐酸鉄（2、3価）、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄（2、3価）、クエン酸鉄（2、3価）、クエン酸鉄アンモニウム（2、3価）、蔞酸鉄（2、3価）、蔞酸鉄アンモニウム（2、3価）、

【0035】 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩（塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素）、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅（1、2価）、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、蔞酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、クエン酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド蔞酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_2 、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト蔞酸アンモニウムを挙げることができる。

【0036】本発明で使用する事ができる特に好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2\sim 2.5$)、 VO_d のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、酸化鉄（2、3価）、四三酸化鉄、水酸化鉄（2、3価）、酢酸鉄（2、3価）、クエン酸鉄（2、3価）、クエン酸鉄アンモニウム（2、3価）、蔞酸鉄（2、3価）、蔞酸鉄アンモニウム（2、3価）、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅（1、2価）、水酸化銅、酢酸銅、クエン酸銅、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、 WO_2 、 WO_3 を挙げることができる。

【0037】本発明で使用する事ができる特に好ましいリチウム化合物と遷移金属化合物の組合せとして、酸

化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムとVOd (d=2~5)、VOdのリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、MnO₂、Mn₂O₃、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄、LiCoO₂、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、MoO₃、MoO₂、LiMo₂O₄、WO₃を挙げることができる。

【0038】本発明の負極活物質前駆体例として次の化合物を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。たとえば、LiVO₃、LiTiO₂、CoVO₃、LiCoVO₄、LiCo_{0.5}V_{0.5}O₂、LiNiVO₄、Li_{0.5}Ni_{0.5}V_{0.5}O₂、Li_{1.5}Ni_{0.5}V_{0.5}O_{2.4}、LiTi_{0.5}V_{0.5}O_{2.9}、LiMn_{0.5}V_{0.5}O_{2.5}、LiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiCo_{0.25}V_{0.75}O_{2.8}、LiNi_{0.25}V_{0.75}O_{2.7}、LiNi_{0.5}V_{0.5}O₃、LiFe_{0.5}V_{0.5}O₃、LiMn_{0.5}V_{0.5}O₃、LiCa_{0.5}V_{0.5}O_{3.2}、LiCo_{0.75}V_{0.25}O₃、LiMn_{0.25}Ti_{0.5}V_{0.25}O_{2.6}、LiCr_{0.5}V_{0.5}O_{3.2}、LiNb_{0.5}V_{0.5}O₃、LiMo_{0.5}V_{0.5}O₃である。なお、酸素数は焼成前の化合物の重量と焼成後の重量から求めた値である。そのため、酸素数は測定法の精度から上記値の-10%から10%の誤差を加味する必要がある。

【0039】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、Ca₂のようにイオン伝導性を高める化合物(例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム、クエン酸カルシウム、燐酸カルシウム)あるいは、P、B、Siを含むような非晶質形成剤(例えば、P₂O₅、Li₃P₂O₄、H₃BO₃、SiO₂など)と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはSn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含有化合物(例えば、それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など)と混合して焼成しても良い。なかでも、炭酸カルシウムあるいはP₂O₅と混合して焼成することが好ましい。添加量は特に限定されないが、0.2~10モル%が好ましい。

【0040】本発明で用いる正極活物質や負極活物質材料の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.03~50μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、公知の粉砕機や分級機を使用することができる。例えば、

乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などを挙げることができる。

【0041】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出した。

【0042】本発明の負極活物質と共に使用できる材料としては、リチウム金属、リチウム合金(Al、Al-Mn(米国特許第4,820,599号)、Al-Mg(特開昭57-98977号公報)、Al-Sn(特開昭63-6742号公報)、Al-In、Al-Cd(特開平1-144573号公報)など)やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物(例えば、特開昭58-209864号公報、特開昭61-214417号公報、特開昭62-88269号公報、特開昭62-216170号公報、特開昭63-13282号公報、特開昭63-24555号公報、特開昭63-121247号公報、特開昭63-121257号公報、特開昭63-155568号公報、特開昭63-276873号公報、特開昭63-314821号公報、特開平1-204361号公報、特開平1-221859号公報、特開平1-274360号公報など)があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムイオンを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0043】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀(特開昭63-148554号公報)など)粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体(特開昭59-20971号公報)などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。

【0044】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン

ープロピレンージエンターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げる事ができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0045】負極合剤または、正極合剤の調製方法としては、活物質、導電剤および結着剤等の粉体を乾式または水や有機溶剤を加えて湿式で混合する方法が好ましい。また、結着剤は予め溶液にしたものや、ディスパージョン (ラテックス)、状のものを使用しても良い。混合装置の好ましい例としては、乳鉢、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、サンドミル、ペイントシェイカー、ニーダー、およびダイノミルなどが挙げられる。

【0046】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩 (アニオンとリチウムカチオン) とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル (特開昭60-23973号公報)、トリメトキシメタン (特開昭61-4170号公報)、ジオキソラン誘導体 (特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報)、スルホラン (特開昭62-31959号公報)、3-メチル-2-オキサゾリジノン (特開昭62-44961号公報)、プロピレンカーボネート誘導体 (特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報)、テトラヒドロフラン誘導体 (特開昭63-32872号公報)、エチルエーテル (特開昭63-62166号公報)、1, 3-プロパンサルトン (特開昭63-102173号公報) などの非プロトン性有機溶媒を挙げる事ができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{O}_2^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 BDCI (特開昭57-74974号公

報)、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4$ (特開昭57-74977号公報)、低級脂肪族カルボン酸イオン (特開昭60-41773号公報)、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- (特開昭60-247265号公報)、クロロボラン化合物のアニオン (特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸イオン (特開昭61-214376号公報) を挙げる事ができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。

【0047】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6～0.6/0.4 (1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4) が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0048】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N_{12} 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ (特開昭49-81899号公報)、 $\text{xLi}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ (特開昭59-60866号公報)、 Li_2SiS_3 (特開昭60-501731号公報)、硫化リン化合物 (特開昭62-82665号公報) などが有効である。

【0049】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か誘導体を含むポリマー (特開昭63-135447号公報)、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー (特開昭62-254302号公報、特開昭62-254303号公報、特開昭63-193954号公報)、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物 (米国特許番号4, 792, 504、米国特許番号4, 830, 939、特開昭62-22375号公報、特開昭62-22376号公報、特開昭63-22375号公報、特開昭63-22776号公報、特開平1-95117号公報)、リン酸エステルポリマー (特開昭61-256573号公報)、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料 (米国特許番号4, 822, 70号、米国特許番号4, 83

0, 939号、特開昭63-239779号公報、特願平2-30318号公報、特願平2-78531号公報)が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある(特開昭62-278774号公報)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法(特開昭60-1768号公報)も知られている。

【0050】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μ mが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 μ mが用いられる。

【0051】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン(特開昭49-108525号公報)、トリエチルフォスファイト(特開昭47-4376号公報)、トリエタノールアミン(特開昭52-72425号公報)、環状エーテル(特開昭57-152684号公報)、エチレンジアミン(特開昭58-87777号公報)、n-グライム(特開昭58-87778号公報)、ヘキサリン酸トリアミド(特開昭58-87779号公報)、ニトロベンゼン誘導体(特開昭58-214281号公報)、硫黄(特開昭59-8280号公報)、キノンイミン染料(特開昭59-68184号公報)、N-置換オキサゾリジノンとN,N'-置換イミダリジノン(特開昭59-154778号公報)、エチレンジリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205167号公報)、第四級アンモニウム塩(特開昭60-30065号公報)、ポリエチレンジリコール(特開昭60-41773号公報)、ピロール(特開昭60-79677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89075号公報)、AlCl₃(特開昭61-88466号公報)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161673号公報)、トリエチレンホスホリアミド(特開昭61-208758号公報)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80976号公報)、モルホリン(特開昭62-80977号公報)、カルボニル基を持つアリール化合物(特開昭62-86673号公報)、1,2-クワウン-4のようなクワウンエーテル類(フィジカルレビュー (Physical Review) B、42巻、6424頁(1990年))、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン(特開昭62-217575号公報)、二環性の三級アミン(特開昭62-217578号公報)、オイル(特開昭62-287580号公報)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121268号公報)、三級スルホニウ

ム塩(特開昭63-121269号公報)などを挙げることができる。

【0052】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36,632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134567号公報)。

【0053】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36633号公報)、電解液(特開昭57-124870号公報)を含ませる方法が知られている。

【0054】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163779号公報)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163780号公報)、導電性高分子(特開昭58-163188号公報、同59-14274号公報)、ポリエチレンオキサ이드など(特開昭60-97561号公報)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111276号公報)、あるいはLiCl(特開昭58-142771号公報)などにより処理することが挙げられる。

【0055】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ mのものが用いられる。

【0056】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード

法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスキーズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を適定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μ mが特に好ましい。

【0057】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0058】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0059】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定はなく、具体例としては、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレイヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯フ

ァックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、電子テープレコーダー、時計、カメラ、補聴器が挙げられる。

【0060】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0061】実施例1

正極活物質としてLiCoO₂、導電剤として黒鉛、アセチレンブラックをそれぞれ86.3重量部、9.1重量部、3重量部の割合で混合し、さらに結着剤として固形分で1.6重量部のエチルアクリレート、エチレン、無水マレイン酸の共重合化合物をトルエン溶液として加え混練した後、厚さ20ミクロンのアルミニウム箔集電体の両面に塗布した。上記塗布物を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成形し、さらにこれを切断して帯状の正極シートを作成した。該正極シートの切断後のサイズは、幅39ミリメートル、長さ255ミリメートルであった。厚さは正極と負極のモル比の調節のため適宜変えた。負極活物質としてCoVO₃（該活物質は摂氏800度で6時間、空気中で焼成した）、導電剤として黒鉛、アセチレンブラックをそれぞれ85重量部、6重量部、6重量部の割合で混合し、さらに結着剤として固形分で3重量部のエチルアクリレート、エチレン、無水マレイン酸の共重合化合物をトルエン溶液として加え混練した後、厚さ20ミクロンの銅箔集電体の両面に塗布した。上記塗布物を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成形し、さらにこれを切断して帯状の負極シートを作成した。該負極シートの切断後のサイズは、幅40.5ミリメートル、長さ265ミリメートル、厚さは正極と負極のモル比の調節のため適宜変えた。微孔性ポリプロピレン製セパレーター、上記負極シート、微孔性ポリプロピレン製セパレーターおよび上記正極シートの順で積層し、これを渦巻状に巻回し、この巻回体を、負極端子を兼ねるニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（外径13.8ミリメートル、長さ49.9ミリメートル）に収納した。さらに電解質として1mol/リットルの六ふっ化リン酸リチウム（エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合溶液）を電池缶内に2ミリリットル注入した。さらに、安全弁を兼ねる電池蓋をガスケットを介してかしめて図1の円筒型電池を作成した。なお正極端子は正極シートと、負極缶は負極シートと予め電池内部でリードタブにより接続した。この電池において正極と負極のモル比を1、1.75、2.5、3.25、4.0、5.5としたものをそれぞれ試料1-1~1-1~1-6とする。試料1-1~1-1~1-6の負極活物質をLiTiO₃、LiVO₃、LiFeO₅MnO₅

O2I、LiCoVO4に変更したものを、それぞれ試料1〜2〜5〜1〜6とした。ここで、各電池試料の正極と負極の電極合計の体積を各電池の体積で割った値は0.52、正極と負極の対向面積を各電池試料の体積で割った値は26、電極体直径と電池缶内径との差は175ミクロンであった。これら試料についてサイクル性の試験を行った。充放電サイクルを繰り返し、最大放電

容量の60%になったサイクル数をもってサイクル性を比較した。この結果を表1に示す。この表に示す通り本発明による正極と負極のモル比の範囲にある試料がサイクル性に優れることがわかる。

【0062】

【表1】

表1

| 正極と負極のモル比 と電極対向面積 | 1.50 | 1.75 | 2.00 | 2.25 | 2.50 | 2.75 | 3.00 | 3.25 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 試料1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 試料2 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 試料3 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 試料4 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
| 試料5 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
| 試料6 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| 試料7 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
| 試料8 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 |
| 試料9 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 |
| 試料10 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 試料11 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 |
| 試料12 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 |
| 試料13 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 |
| 試料14 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |
| 試料15 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 |
| 試料16 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 |
| 試料17 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 |
| 試料18 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 |
| 試料19 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 |
| 試料20 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 |
| 試料21 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 |
| 試料22 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 |
| 試料23 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 |
| 試料24 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 |
| 試料25 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 |

【0063】実施例2

試料1〜5〜4に対し正極と負極の電極合計体積をその電池の体積で割った値を変化させた試料を作成した。これらについて、実施例1と同様にサイクル性の試験を行った結果を表2に示す。また、試料1〜5〜4に対し正極と負極の対向面積を変化させた試料を作成した。これらについて、実施例1と同様にサイクル性の試験を行った結果を表3に示す。これらの表に示す通り、本発明に

よる正極と負極の電極合計の体積をその電池の体積で割った値が0.4〜0.7の範囲にある試料、また正極と負極の対向面積をその電池の体積で割った値が1.5から5.0平方センチメートル/ミリリットルの範囲にある試料がサイクル性に優れることがわかる。

【0064】

【表2】

表2

| 正極と負極の電極合計の体積を電池の体積で割った値 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 試料1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 試料2 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 試料3 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 試料4 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 試料5 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| 試料6 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 試料7 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 |
| 試料8 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
| 試料9 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
| 試料10 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 |
| 試料11 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 |
| 試料12 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 |
| 試料13 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 |
| 試料14 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 |
| 試料15 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 |
| 試料16 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 試料17 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 |
| 試料18 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 |
| 試料19 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 |
| 試料20 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 |

【0065】

【表3】

表3

| 正極と負極の電極合計の対向面積を電池の体積で割った値 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | 4.5 | 5.0 |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 試料1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 試料2 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 試料3 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 試料4 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
| 試料5 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
| 試料6 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| 試料7 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 |
| 試料8 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 |
| 試料9 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 |
| 試料10 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 試料11 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 |
| 試料12 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 |
| 試料13 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 |
| 試料14 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |
| 試料15 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 |
| 試料16 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 |
| 試料17 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 |
| 試料18 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 |
| 試料19 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 |
| 試料20 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 |
| 試料21 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 |
| 試料22 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 |
| 試料23 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 |
| 試料24 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 |
| 試料25 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 |

【0066】実施例3

試料1〜5〜4に対し電極直径と電池缶内径の差を変化させた試料を作成した。これらについて、実施例1と同

様にサイクル性の試験を行った結果を表4に示す。

【0067】

【表4】

表4

| 電極直径と電池缶内径の差 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 試料1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 試料2 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 試料3 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 試料4 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
| 試料5 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 |
| 試料6 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 |
| 試料7 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 |
| 試料8 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 試料9 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 |
| 試料10 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 |
| 試料11 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 |
| 試料12 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 |
| 試料13 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 |
| 試料14 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 |
| 試料15 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 |
| 試料16 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 |
| 試料17 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 |
| 試料18 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 |
| 試料19 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 |
| 試料20 | 191 | 192 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 |

【0068】この表に示す通り本発明による、電極対直径と電池缶内径との差が30から300ミクロンの範囲にある試料がサイクル性に優れることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用したシリンダー型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

1 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体

2 負極端子を兼ねる負極缶

3 負極

4 セパレーター

5 正極

6 電解液

7 安全弁

8 正極端子を兼ねる正極キャップ

【图1】

